

T S7/5/1

7/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009409243 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-102754/199313

XRAM Acc No: C93-045319

XRPX Acc No: N93-078101

**Producing stable, water-fast and bleed-resistant prints - by treating substrate with polyvalent metal salt and then with carboxylated dye, esp. delivered by ink jet methods**

Patent Assignee: HEWLETT-PACKARD CO (HEWP )

Inventor: RADKE G E; SHIELDS J P

Number of Countries: 005 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 534634	A1	19930331	EP 92308149	A	19920909	199313 B
JP 5202328	A	19930810	JP 92277921	A	19920922	199336

Priority Applications (No Type Date): US 91764024 A 19910923

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; JP 63299970

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 534634	A1	E	12	B41M-005/00	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
JP 5202328	A		9	C09D-011/00	

Abstract (Basic): EP 534634 A

Stable, water-fast and colour bleed-resistant printed images are produced on a substrate by (1) applying a soln. of multivalent metal salt (I) to the substrate then (2) applying to the treated substrate an ink contg. at least one dye (II) with at least one carboxy gp.. The (I) soln. contains 5-40 wt.% at least one Ca, cupric, Ni, Mg, Zn, Ba, Al, ferric or chromous salt.

USE/ADVANTAGE - The (I) soln. and ink are esp. delivered by a thermal ink-jet method. High quality prints are produced whatever the substrate quality, and the solns. used are prepd. from readily available materials. Reaction of (I) with the COOH gs. in the dye results almost instantaneously in an insoluble complex which cannot migrate, and printing is both efficient and rapid.

Dwg.1/6

Title Terms: PRODUCE; STABILISED; WATER; FAST; BLEED; RESISTANCE; PRINT; TREAT; SUBSTRATE; POLYVALENT; METAL; SALT; CARBOXYLATED; DYE; DELIVER; INK; JET; METHOD

Derwent Class: E37; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00; C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/21; B41M-001/36

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-202328

(43) 公開日 平成5年(1993)8月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
B 4 1 J 2/01				
2/21				
		8306-2 C	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		8306-2 C		1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平4-277921

(22) 出願日 平成4年(1992)9月22日

(31) 優先権主張番号 7 6 4 0 2 4

(32) 優先日 1991年9月23日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000400

ヒューレット・パカード・カンパニー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル  
ト ハノーバー・ストリート 3000

(72) 発明者 ガロルド イー ラドケ

アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス エ  
ヌ イー ウェスリン 29615

(72) 発明者 ジェイムズ ビー シールズ

アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス エ  
ヌ ダブリュ グラント プレイス 3009

(74) 代理人 弁理士 長谷川 次男

(54) 【発明の名称】 印刷画像の作成方法

(57) 【要約】

【目的】 熱インクジェット印刷技術を利用して、安定で、耐水性があり、かつカラーブリードの無い印刷画像を作成する方法、特に、特定のインクと特定の溶液とを特定の方法で使用して、このような印刷画像を作成する方法を提供する。

【構成】 少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1つの化学染料材を含むインク組成物と、多価金属塩溶液とを使用し、基板に、前記塩溶液を適用した後、前記インク組成物を適用して、安定で、耐水性があり、カラーブリードの無い印刷画像を作成する。上記の多価金属塩溶液は、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$  からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオンからなり、約5～40重量%の塩濃度を有する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1つの化学染料材を含むインク組成物と、多価金属塩溶液とを使用し、基板に、前記塩溶液を適用した後に、前記インク組成物を適用して、安定で、耐水性があり、カラーブリードに耐える印刷画像を作成する、ことを特徴とする印刷画像の作成方法。

【請求項2】 多価金属塩溶液が、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$  からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオンからなり、約5～40重量%の塩濃度を有することを特徴とする請求項1記載の印刷画像の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般に印刷技術に関するものであり、さらに詳細には、熱インクジェット技術を利用して、安定で、耐水性があり、かつカラーブリード(color bleed)に耐える印刷画像を作成することに関する。

【0002】

【技術背景】電子印刷の分野では多大な進展がなされてきた。特に、インクを、高速、かつ正確に供給することができる広範多様な高能率印刷システムが、現在、存在している。熱インクジェットシステムは、この点に関して特によく知られている。熱インクジェットシステムに使用されるカートリッジは、基本的に、複数の抵抗体を備えた基板と流体的に連絡しているインク貯蔵部を備えている。抵抗体を選択的に活性にすると、インクが、熱的に励起されて、インクカートリッジから放出される。代表的な熱インクジェットシステム／カートリッジについては、Buck等に与えられた米国特許第4,500,895号、Scheuに与えられた第4,513,298号、Cowger等に与えられた第4,794,409号、the Hewlett-Packard Journal, Vol. 36, No. 5 (May 1985)、およびthe Hewlett-Packard Journal, Vol. 39, No. 4 (August 1988)に説明されている。

【0003】進歩した印刷システムが存在するにもかかわらず、これらのシステムが、一貫して、高品質の明瞭な安定した画像を作ることができるようにするために、別の研究も行われている。たとえば、印刷画像にとって「耐水性」であることが重要である。ここに使用する「耐水性」という用語は、湿気(たとえば、水および水系組成物)にさらすとき、しみを生じたり、ブリードしたり、溶けて流れたりなどしない印刷画像を意味するものとする。

【0004】その他に、印刷画像にとっては「カラーブ

2

リード」に関する問題を避けることが重要である。ここで使用する「カラーブリード」という用語は、複数の発色剤を有するインク組成物において、一つの発色剤が他の発色剤中へ拡散または移動するのを経験する状況を含んでいる。その結果、印刷画像の隣接画像領域間の境界が、ぎざぎざになり、明確に規定されず、見分けがつかなくなる。

【0005】さらに、画像品質が、多様な異なる紙基質に関して、一貫して、安定していることが重要である。この特性は「印刷品質媒体不依存(print quality media independence)」として知られている。印刷品質媒体不依存は、(1)使用する紙基質の繊維に沿うおよびこれを通るインクのフェザリング(feathering)またはウィッキング(wicking)を防止すること、および(2)インク滴が紙面上に拡がるのを防止することにより達成される。

【0006】したがって、カラーブリードなどから生ずる問題の無い、耐水性の安定な画像を生ずる、熱インクジェット技術を使用する印刷システムの必要性が存在する。

【0007】

【発明の目的】本発明の目的は、熱インクジェット技術とともに使用するのに特に適している改良された印刷システムを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、印刷後、湿気にさらしたときに、耐水性を示す画像を作成する改良された印刷システムを提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、カラーブリード、およびそれと関連する問題の無い画像を作成する改良された印刷システムを提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、使用する基板、すなわち印刷媒体(たとえば、紙)のタイプ／品質に関係なく、安定な印刷画像を作成する改良された印刷システムを提供することである。

【0011】本発明のなお他の目的は、入手し易い化学成分を使用して容易に形成される材料を使用する改良された印刷システムを提供することである。

【0012】

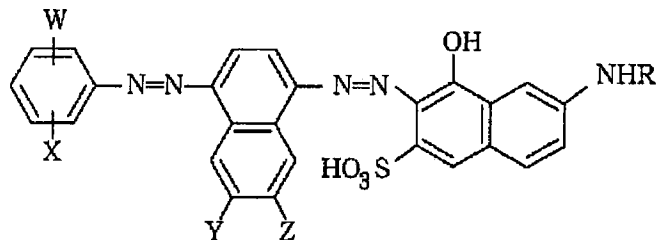
【発明の概要】前述の目的に従い、本発明は、安定で、カラーブリードに耐え、かつ耐水性の印刷画像を作成する改良された印刷システムに関係している。このシステムは、熱インクジェット技術に特に適合しており、基本的に二つの主要構成要素を備えている。第1の構成要素は、少なくとも一つの、好ましくは複数のカルボキシル基を備えている少なくとも一つの着色剤(たとえば、染料材)を有するインク組成物から構成されている。着色剤は、一つ以上のカルボキシル基を有する有機染料組成物、またはカルボキシル化分散剤を使用して調製される当業者が既知の着色剤／顔料分散剤から構成することが

できる。これら材料の特定の例を以下に説明する。

【0013】第2の構成要素は、基本的には、少なくとも一つの非結合多価金属陽イオンからなる安定化塩溶液を含んでいる。この目的に適している代表的な好ましい材料は、これに限定されるものではないが、次の多価の（たとえば、2価の）金属陽イオンを含有する塩溶液を含むことができる： $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、および $\text{Ba}^{++}$ 。その他に、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、および $\text{Cr}^{+++}$ をも使用することができる。これら陽イオンと結合する代表的かつ好ましい陰イオンには、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があるが、これに限られるものではない。ここに記した多価金属陽イオンを含有する有効な溶液は、その塩濃度レベルが重量で、約0.3～65%（重量で約5～40%＝最適）であることが望ましい。次に、得られた溶液は、下記を含む多様な方法で、ただしこれに限らないが、基板（たとえば、紙）に適用する：（1）当業者に既知の熱インクジェット供給システムを使用して適用する；（2）基板に噴霧を適用する；および／または（3）塩溶液を載せた機械的ローラ機構を使用して基板に安定化塩溶液を適用する。同様に、他の同等の適用方法を使用することができる。

【0014】効果を可能な限り大きくするためには、本発明の安定化塩溶液を、適用した後に、基板の平方インチあたり約0.04～8.0mg（約0.5～6mg＝最適）の塩が存在するように、適用すべきである。これは、基板の平方インチあたり約0.006～0.02ml（約0.01～0.015ml＝最適）の塩溶液を、（前述の適用方法の一つを使用して）基板に施すことにより達成される。

【0015】安定化塩溶液中の多価金属陽イオンは、着色剤（たとえば、染料）のカルボキシル基と相互に作用\*



【0020】化1において、Wは $\text{COOH}$ 、XはHまたは $\text{COOH}$ 、YはH、 $\text{COOH}$ または $\text{SO}_3\text{H}$ 、ZはH、 $\text{COOH}$ または $\text{SO}_3\text{H}$ 、RはH、 $\text{CH}_2\text{COOH}$ または $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ である。

【0021】この構造では、少なくとも二つの $\text{COOH}$

\*し／結合し、実質的に不溶の化学的複合体を生ずる。その結果、安定な、耐水性のある、カラーブリードに耐える画像が、非常に効率良く作成される。他に、前述の複合体の生成は、ほぼ瞬間に行われ、着色インク成分が、中の無色物質から分離される。これにより、着色物質が、紙基質の繊維に沿って拡散して紙面上に拡がることなく、使用する紙のタイプにかかわらず、鮮鋭な印刷画像が生ずる。したがって、本発明は、以下に一層詳細に説明するように、印刷技術の分野に進歩をもたらすものである。

【0016】本発明のこれらのおよび他の目的、特徴、および長所を、以下の図面および好適実施例により、さらに詳細に説明する。

【0017】

【実施例】本発明は、安定な、カラーブリードに耐える、耐水性画像を作成することができる改良された印刷システムに関する。同様に、ここに説明する印刷システムは、熱インクジェットシステムを利用して実施するのに特に適している。

【0018】本発明の印刷システムは、基本的に、共働して、安定な、カラーブリードに耐える、耐水性画像を作成する二つの主要構成要素を備えている。第1の構成要素は、各々が少なくとも一つのカルボキシル基を備えている、少なくとも一つの、好ましくは複数の化学染料材を含んでいるインク組成物から構成されている。ただし、好適実施例では、各染料は、複数のカルボキシル基を備えている。本発明で使用するのに適している代表的なカルボキシル化染料材は、Hindagollaに与えられた米国特許第4,963,189号に列举されている。このような材料は、化1の基本構造を備えている。

【0019】

【化1】

基が存在すること、および $\text{COOH}$ 基の数は、 $\text{SO}_3\text{H}$ 基の数に等しいかまたはそれ以上であることが望ましい。指定のおよび代表的な染料の構造を表1に示す。

【0022】

【表1】

染料No.	X	W	Y	Z	R
1	3-COOH	5-COOH	H	H	H
2	3-COOH	5-COOH	COOH	H	H
3	3-COOH	5-COOH	H	COOH	H
4	3-COOH	5-COOH	H	SO <sub>3</sub> H	H
5	3-COOH	5-COOH	SO <sub>3</sub> H	H	H
6	H	4-COOH	H	COOH	H
7	3-COOH	4-COOH	H	H	CH <sub>2</sub> COOH
8	2-COOH	5-COOH	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> COOH
9	3-COOH	5-COOH	SO <sub>3</sub> H	H	CH <sub>2</sub> COOH
10	3-COOH	5-COOH	H	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
11	3-COOH	5-COOH	H	COOH	CH <sub>2</sub> COOH

【0023】本発明での使用に適している他のカルボキシ化染料材は、イングランド、ヨークシャーのThe Society of Dyers and Colouristsから1971年に発行された、Color Index, vol. 4, 3rd ed. に記されている。このColor Indexに掲げられている代表的な染料材であって、ここに使用するのに適しているものには、4336頁および4341頁に掲げられている下記染料の酸形態がある：C. I. Direct Brown 13、C. I. Direct Brown 14、C. I. Dull Brown 215、

C. I. Mordant Brown 36、C. I. Direct Black 122、およびC. I. Direct Brown 74。

【0024】その他に、「染料」、「染料材」、または「化学染料」という用語は、ここに使用する限り、当業者に既知のカルボキシ化分散剤をも含むものとする。カルボキシ化分散剤は、基本的に、カルボキシ化可溶化基を含んでいる分散剤（たとえば、アクリル分散剤）と組合わせることにより、可溶になし得る不水溶性着色剤（たとえば、顔料）を含んでいる。前述のカルボキシ化分散剤を生成するのに使用される着色材は、通

常、当業者に既知の無機および有機の染料組成物から構成されており、その組成物の例には、上掲のColor Indexに掲げられているようなC. I. Pigment Black 7、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Red 2、およびC. I. Disperse 17があるが、これに限られない。顔料材は、当業者に既知のアクリルモノマーおよびポリマーから基本的に構成されている少なくとも一つの、好ましくは複数の、カルボキシル基を備えている分散剤と混合される。代表的な分散剤には、アメリカ合衆国、ノースカロライナ州のBASF CompanyからHY FAST AUXILIARYの商標のもとに販売されている製品があるが、これに限られるものではない。

【0025】再び、本発明に従って使用するのに適するインク組成物は、上の材料を使用することに限られないということに注目すべきである。ここに示した特性を備えている当業者に既知の他の材料も、同等に有効に使用することができる。好適実施例では、完成したインク組成物は、重量で約0.5～5.0%の染料(約2.0% =最適)を含んでいるものとする。

【0026】次に、所定の染料を一つ以上の溶剤と混合する。米国特許第4,963,189号に記されているように、広く多様な種々の溶剤を使用することができるが、二重溶媒系(dual solvent system)を採用するのが望ましい。たとえば、好ましくは、水から構成されている第1の溶剤を、有機的特性の第2の溶剤と混合する。この目的に適する代表的な有機溶剤には、2-ピリリドン(pyridine)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどであるが、これに限られない。好適実施例では、完成したインク組成物は、重量で約60～93%の第1溶剤(約90%=最適)、および重量で約0.0～10.0%の第2溶剤(約8%=最適)を含んでいる。上述のよ\*

\*うな二重溶剤系は、第1の溶剤がすべて蒸発してしまった後に、所定の染料が第2の溶剤に溶けたままになっていなければならないため、好適に使用される。これにより、染料の表面(たとえば、乾いた染料材)が形成されて、プリントヘッドが「待機」モードすなわち非動作モードにあるとき、プリントヘッドの動作を妨げることがなくなる。したがって、二重溶剤系は、プリンタを動作し易くするとともに、システムが、染料の外皮の形成により、動作不能を起こすことがないようにする。二重溶剤系は、有用で好適であるが、必須ではない。代替実施例では、一つだけの溶剤(たとえば、水)を使用することができる。このタイプの溶剤系は、「待機」時間の量を極小にして(または存在させずに)、実質上連続的に動作する印刷装置と組合わせるのに有用である。この環境では、印刷システムが動作していない時間を無視し得ることから考えて、染料の外皮の形成は重大な問題ではない。いずれの場合でも、本発明のインク組成物に使用すべき溶剤の混合全量(二重溶剤系を使用する場合には、両溶剤を含む)を、インク組成物の重量で、約60～99%(約97%=最適)とすべきである。

【0027】最終的に得られるインク組成物に微生物が成長しないようにするために、当業者に既知の任意選択の微生物毒(biocide)を、染料および溶媒に添加することもできる。この目的の代表的な微生物毒には、イングランド、マンチェスタのImperial Chemical IndustriesによりPRO XEL<sup>TM</sup>の名称で販売されている専売製品がある。好適実施例では、微生物毒を使用すれば、最終的のインク組成物は、重量で約0.0001～0.10%(重量で約0.01%=最適)の微生物毒が含まれる。

【0028】要約して、本発明に従って生産される代表的なインク組成物を、表2に記す。

【0029】

【表2】

成 分	wt %
塗料(表1から選択)	2.0
第1の溶剤(H <sub>2</sub> O)	93.0
第2の溶剤(2-ピリリドン)	4.99
微生物毒	0.01

100.0

【0030】再び、本発明を表2に掲げる組成物に限らないものとする。ここに示すパラメータの範囲内で、他の形成物も効率良く機能する。

【0031】得られるインク組成物は、無毒であり、好

適にその粘度は約1～10cps(約1.1=好適)であり、表面張力は約27～72dyne/cmである。室温(たとえば、約70°F)で行われるインク形成プロセス中に特別な反応条件を必要としない。ここに記す

限り、上述のインク組成物の形成には、任意に別の添加物（たとえば、防腐剤、抗分解剤、洗浄剤など）を含有させることができることに注目すべきである。

【0032】前述のインク組成物は、広く多様な従来の印刷システムで容易に使用することができる。たとえば、このインク組成物は、熱インクジェット印刷システムに使用するのに特に適している。代表的な熱インクジェット印刷システムは、Buck等と与えられた米国特許第4,500,895号、Scheu等と与えられた第4,513,298号、Cowger等と与えられた第4,794,409号、the Hewlett-Packard Journal, Vol. 36, No. 5 (May 1985)、およびthe Hewlett-Packard Journal, Vol. 39, No. 4 (August 1988)に記されている。ただし、本発明は、これらの特許に記されている系にのみ限定すべきではない。インク組成物を熱インクジェットシステムに使用するには、この組成物をカートリッジなどに詰め、これを従来の印刷用ハードウェアに挿入し、次いで印刷システムを作動させる。次に、インクを放出し、基板（たとえば、紙、プラスチック、または同様のものから製造されている）に与える（適用する）。上述のインク組成物は、比較的にかなり安定な明瞭な画像を作成することができるが、使用する印刷基板/媒体によっては、一定の環境のもとで、カラーブリードや耐水性の問題を生ずることがある。たとえば、非常に吸収性の、繊維質の紙材はしばしばインクのウィッキングを生じ、このため不明確な画像、カラーブリード、および耐水性不足を生ずる。ここに説明する本発明は、使用する基板に関係なく、これらの問題が発生しないようにするものである。

【0033】前述の問題を抑制するのに、ここに記した二成分系の第2の成分を利用する。この材料は、少なくとも一つの多価金属陽イオン（たとえば、酸化状態が2以上の金属陽イオン）を含有する安定化塩溶液から構成されている。本発明で有効に機能する代表的な多価金属陽イオンには、次の2価陽イオンがあるが、これに限られるものではない： $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、および $\text{Ba}^{++}$ 。その他に、他の多価金属陽イオンをも使用することができ、上のリストは、排他的であることを意味しない。たとえば、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、および $\text{Cr}^{+++}$ を使用することができる。本発明のシステムで多価金属陽イオンと結合する代表的で、かつ好適な陰イオンには、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があるが、これに限らない。再び、他の適合する陰イオンをも使用することができるから、このリストは、排他的であることを意味しない。ここに記したような多価金属陽イオンを含有する塩溶液は、所定の固体塩を水に溶解することにより、調製することができる。上述の陽

イオンおよび陰イオンを使用する代表的な塩には、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiI}_2$ 、 $\text{NiBr}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaI}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{FeI}_3$ 、および $\text{FeBr}_3$ があるが、これに限らない。再び、カルボキシル化染料と機能的に同様の他の塩を使用することができ、上のリストは、排他的であることを意味しない。好適実施例では、ここに記すような安定化溶液の塩の濃度レベルは、重量で約0.3~65%（約5~40%＝最適）であるべきである。ここに使用するような塩の濃度レベル（たとえば、重量による%）は、従来の既知の化学の慣例に従って定義される。例として、重量で10%の $\text{CaCl}_2$ 安定化溶液を調製するには、10gの乾燥 $\text{CaCl}_2$ を、90gの水に添加する。

【0034】さらに、本発明の安定化塩溶液は、乾燥時間を短くする当業者に既知の任意選択の浸透剤を含有することができる。代表的かつ好適な浸透剤には、ブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、ペンタノール、およびブタノールがあるが、これに限らない。使用するには、浸透剤が安定化塩溶液に添加されて、該溶液が重量で約1~10%の浸透剤を含むようにするのが望ましい。

【0035】使用中、上述の安定化塩溶液中の金属陽イオンは、インク中の染料材にカルボキシル基と結合/複合して、カラーブリードや耐水性の問題を抑制することができるようになる。特に、最初のインク滴を越えての拡がり、ウィッキング、またはその他の場合の拡散を防止する不溶性染料複合体が形成される。再び、これにより、カラーブリードの問題を生ぜず、耐水性であり、かつ使用する基板のタイプ（たとえば、紙）にかかわらず、一貫した印刷品質を確保する印刷画像が生ずる。

【0036】上述の複合化反応は、特に多価金属陽イオンを含有する塩溶液に対して高く、かつ予想し得ないほどの効率で行われる。完全には理解されていないが、多価（たとえば、2価）の金属陽イオンと染料分子のカルボキシル基との間の結合/複合化反応の概略を化2に示す。化2の例では、 $\text{M}^{++}$ は、ここに記したタイプの溶液の中の2価金属陽イオン（たとえば、 $\text{Ca}^{++}$ など）であり、これは二つのカルボキシル官能基を有する染料と結合する。

【0037】

\* \* 【化2】



(可溶性)

(不溶性複合体)

【0038】基本的には、本発明の安定化塩溶液は、下に記すような多数の方法を利用して、所定の基板（たとえば、紙）に適用される。溶液を適用すると、溶液は、非常に急速に乾燥して、基板に結合した再結晶塩化合物を残す。繊維質の基板（たとえば、紙）を使用すれば、再結晶塩化合物の幾らかは、基板の繊維性基質の内部でも結合することができる。好適実施例では、本発明は、基板が（塩溶液を加えて後）基板の平方インチあたり約0.04～8mg（約0.5～6mg＝最適）の再結晶塩を含んでいるときに最も効果的である。これは、典型的には、基板の平方インチあたり約0.006～0.02ml（約0.01～0.015ml＝最適）の塩溶液を基板に適用することにより達成される。前述の塩濃度の範囲が約5～40%の塩溶液を採用する状況において、0.01～0.015mlの範囲を使用することが望ましい。

【0039】塩溶液を適用し、乾燥した後、上記したように、基板上に塩を再結晶させるか、基板内に含浸させる。続いて、液体インク材を（たとえば、熱インクジェット技術を利用して）基板に適用すると、液体インクは、塩を再溶解し、遊離陽イオンおよび遊離陰イオンを生ずる。基板に関連している陽イオンは、こうして染料分子のカルボキシル基と自由に反応して、染料複合体を生ずる。これら物質は、実質上不溶性であり、基板と結合し、極めて効率よく、安定で耐水性のある印刷画像を形成する。さらに、このような画像は、使用する基板の性質、品質および吸収特性に関係なく形成される。

【0040】安定化塩溶液の放出は、基板のインク受容領域がすべて覆われるように、一様に行われるべきである。塩溶液を基板材に施すには、多数の異なる方法を利用することができる。そのようなわけで、本発明を唯一の施工方法に限定してはならない。代表的な幾つかの施工方法は、次のとおりである。

## 【0041】例1

図1に、代表的な熱インクジェット印刷システム12の概略を示す。下に示す場合を除き、このようなシステムおよびそれに使用するカートリッジは、当業に既知であり、Buck等に与えられた米国特許第4,500,895号、Scheuに与えられた第4,513,298号、Cowger等に与えられた第4,794,409号、the Hewlett-Packard Journal, Vol. 36, No. 5 (May 1985)、およびthe Hewlett-Packard

Journal, Vol. 39, No. 4 (August 1988)に記されているタイプのものとして行うことができる。ここに記したような熱インクジェットシステムを備えた実施例は、特定のシステムの用途に限定されるものではない。

【0042】図1に示すシステム12は、再び、前掲の参考文献に記されているタイプの、従来通りの設計の二つの熱インクジェットカートリッジユニット14、16を備えるように修正されている。カートリッジユニット14は、図示のように、カートリッジユニット16の前に設置され、このユニット14には、安定化塩溶液18の供給部17が装入されており、カートリッジユニット16には、少なくとも一つのカルボキシル化染料が入っているインク20の供給部19が装入されている。安定化塩溶液18およびインク20は、上述のタイプのものである。特定の例によれば、代表的塩溶液18は、基板の平方インチあたり約0.013mlに等しい量だけ適用されるCaCl<sub>2</sub>二水和物の10%溶液から構成される。代表的なインク20は、表1の染料番号2を使用する表2に示す組成物から構成される。ただし、本発明は、これら物質の使用のみに限定されない。

【0043】動作中、カートリッジユニット14は、安定化塩溶液18の薄層を紙製の基板30に施し、印刷を行う領域を溶液18で被覆するようにする。安定化塩溶液18に関する供給の精密かつ正確なパターンは、熱インクジェット印刷システム12を適格に制御することにより、選択的に変えることができる。

【0044】安定化塩溶液18を適用した直後に、カートリッジユニット16を作動して、インク20を、処理基板30に、従来通りに施す。安定化塩溶液18は、上述のように任意選択の浸透剤を使用する場合、急速に、あるいはより高速に乾燥し、これにより、二つのカートリッジユニット14、16が、急速に、ほとんど同時に動作することができる。安定化塩溶液18を適用し、続いて直ちにインク20を適用することにより、安定な、カラーブリードに耐える、耐水性の印刷画像が生ずる。

## 【0045】例2

この例は、図1に記したと同じインク、塩溶液、および物質に関係するが、カートリッジ14、16が同時に動作するように、わずかに修正されている（図2）。これにより、図2に参照符号31で示したように、安定化塩溶液18およびインク20が、「飛翔中」に（たとえば、供給中に）、混合することができる。その結果、こ



ここに記した複合化／結合反応が、先述の成分が基板30に供給される前に、起こることになる。

#### 【0046】例3

この例では、熱インクジェットシステム12のカートリッジユニット14が、当業者には既知の、基本的にはエアブラシまたはエアナイフとして慣例的に知られている、市場で入手可能な装置から構成されている空気噴射噴霧器ユニット32で置き換えられている(図3)。他の材料および構成要素は、この例では、図1のものと同一である。噴霧器ユニット32は、カートリッジユニット16からインク20を供給する前に、安定化塩溶液18をミスト33として適用する。

#### 【0047】例4

この例(図4)は、図3の噴霧器ユニット32および構成要素／材料を使用するが、安定化塩溶液18を含むミストを、カートリッジユニット16から放出されるインク20の経路内に、直接、図4に参照符号34で示してあるその混合物とともに適用する。これにより、二つの成分の間の複合化／結合が、基板30への供給の前に行われる。

#### 【0048】例5

この例(図5)では、熱インクジェットシステム12には、複数のチャンパー42、44を備えているカートリッジ40が装着されている。このカートリッジは、米国特許第4,812,859号に図解され説明されているものとする。チャンパー42には、安定化塩溶液18の供給部17が設けられており、チャンパー44には、インク20の供給部19が設けられている。安定化塩溶液18およびインク20(これは例1に記したタイプのものとする)を、順次に(たとえば、例1のように安定化塩溶液18を最初に)、または同時に(例2のように)、基板30に供給する。再び、これにより高品質の安定な印刷画像を作成することができる。

#### 【0049】例6

この例(図6)では、安定化塩溶液18の供給は、関連するローラ機構60が取付けられている熱インクジェット印刷システム12を使用して行われる。ローラ機構60は、導管62を介して、安定化塩溶液18の供給部64に、動作可能に接続されている。供給部64から導管62を通してローラ機構60までの安定化塩溶液18の供給は、従来の構成のインラインポンプ68および分配マニホールド69を使用して行うことができる。使用中、ローラ機構60は、基板30に隣接し接触して、インク20の供給部19を備えている従来のカートリッジ70の下に設置されている。再び、塩溶液18およびインク20は、例1で説明したタイプのものとする。次に、ポンプ68を作動させると、安定化塩溶液18を、基板30に接触するローラ機構60に供給することができる。基板30が熱インクジェットシステム

12を通じて移動するにつれて、ローラ機構60も移動し、安定化塩溶液18を機構60から基板30に様に供給する。これにより、インク20をローラ機構60の上方に設けられているカートリッジ70から基板30に加えることができるので、インク20は基板30の被処理部分に施されることになる。

【0050】上掲の例にかかわらず、本発明を、本発明の安定化塩溶液を適用する一つの方法に限定してはならないことに注目すべきである。同等の構成および効率の種々の他の施工法をもこの目的に使用することができる。同様に、ここに記したプロセスを、熱インクジェットシステムだけの用途に限定してはならない。記述したプロセスは、本発明の好適実施例を代表するものである。

【0051】本発明は、カルボキシル化された染料材を含有するインクから、安定で、耐水性があり、かつカラーブリードに耐える画像を作成することができる手順に関係している。ここに説明したプロセスは、効率が良く高速であり、電子印刷技術の分野の進歩を表している。

本発明の好適実施例をここに説明してきたが、これに適切な修正を本発明の範囲内で当業者が行い得ることが認めらる。たとえば、カルボキシル化染料材を含む広範多様な異なるインク組成物を使用することができ、また先に示したように多数の異なる施工法が安定化塩溶液を基板に適用するのに適している。したがって、本発明の範囲は、特許請求の範囲に従ってのみ解釈されるものとする。

#### 【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、カルボキシル化された染料材を含有するインクから、基板すなわち印刷媒体のタイプ／品質に関係なく、安定で、耐水性があり、かつカラーブリードに耐える画像を作成することができる。

【0053】また、本発明によれば、効率が良く、高速で、電子印刷技術の分野を進歩させることができる。

【0054】さらに、本発明によれば、入手し易い化学成分を使用して容易に形成されるカルボキシル化染料材を含む広範多様な異なるインク組成物を使用することができる。また、多数の異なる施工法を適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の安定化塩溶液およびインク組成物を基板に適用するのに使用される方法およびシステムの概略を示す図である。

【図2】図1の変更方法およびシステムの概略を示す図である。

【図3】本発明の安定化塩溶液およびインク組成物を基板に適用するのに使用されるさらに他の方法およびシステムの概略を示す図である。

【図4】本発明の安定化塩溶液およびインク組成物を基

15

16

板に適用するのに使用されるさらに他の方法およびシステムの概略を示す図である。

【図5】本発明の安定化塩溶液およびインク組成物を基板に適用するのに使用されるさらに他の方法およびシステムの概略を示す図である。

【図6】本発明の安定化塩溶液およびインク組成物を基板に適用するのに使用されるさらに他の方法およびシステムの概略を示す図である。

【符号の説明】

12 熱インクジェット印刷システム

14, 16 熱インクジェットカートリッジユニット

18 安定化塩溶液

17, 64 安定化塩溶液18の供給部

20 インク

19 インク20の供給部

30 基板(印刷媒体)

31, 34 安定化塩溶液18とインク20との混合状態

32 空気噴射噴霧器ユニット

33 ミスト

40, 70 カートリッジ

42, 44 チャンバー

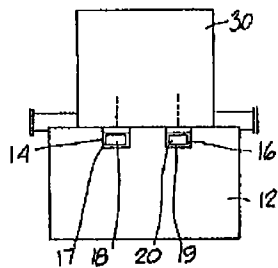
10 60 ローラ機構

62 導管

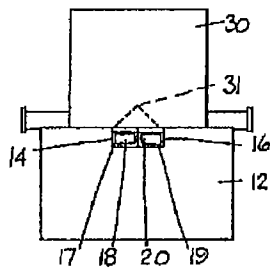
68 インラインポンプ

69 分配マニホールド

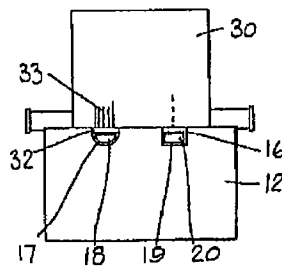
【図1】



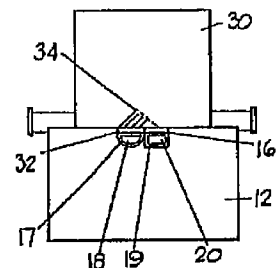
【図2】



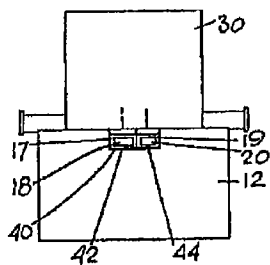
【図3】



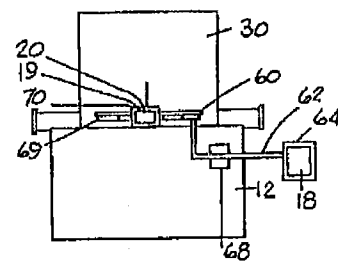
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E 8305-2H

P T F

7415-4J